21 Rachunek zaburzeń zależny od czasu

Nieco inną klasę problemów niż rozpatrywane do tej pory poszukiwania poziomów energetycznych, stanowią problemy zależne od czasu. Jeżeli hamiltonian jawnie zależy od czasu, nie istnieją stacjonarne rozwiązania równania Schrödingera. Typowym przykładem może tu być oddziaływanie atomu ze zmiennym polem elektromagnetycznym.

Podobnie jak w przypadku stacjonarnego rachunku zaburzeń rozdzielimy hamiltonian

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'(t) \tag{21.1}$$

przy czym $\hat{H}'$ jest teraz funkcją czasu. Dla $\hat{H}_0$ spełnione jest równanie własne

$$\hat{H}_0 u_n(\vec{r}) = E_n u_n(\vec{r}). \tag{21.2}$$

Efektem zaburzenia będą przejścia układu między stanami stacjonarnymi $|n\rangle$.

Rozważmy zależne od czasu równanie Schrödingera

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\vec{r},t) = \hat{H}\psi(\vec{r},t) \tag{21.3}$$

i rozwińmy funkcję ψ w bazie rozwiązań stacjonarnych

$$\psi(\vec{r},t) = \sum_n a_n(t)\, u_n(\vec{r})\, e^{-i\omega_n t} \tag{21.4}$$

gdzie $\omega_n = E_n/\hbar$. Zauważmy, że funkcja ψ z $a_n(t) = const$ spełnia równanie (21.3) z $\hat{H}' = 0$. Podstawmy (21.4) do równania (21.3)

$$\sum_n \left(i\hbar\dot{a}_n(t) + E_n a_n(t)\right) u_n(\vec{r})\, e^{-i\omega_n t} = \sum_n a_n(t)\, \Big(E_n u_n(\vec{r}) + \hat{H}' u_n(\vec{r})\Big)\, e^{-i\omega_n t} \tag{21.5}$$

Pomnóżmy (21.5) z lewej strony przez $u_m^*(\vec{r})$ i scałkujmy po $d^3\vec{r}$ korzystając z ortonormalności funkcji u_n:

$$i\hbar\dot{a}_m(t)\; e^{-i\omega_m t} = \sum_n \langle m|\, \hat{H}'\, |n\rangle\, a_n(t) e^{-i\omega_n t} \tag{21.6}$$

Stąd równanie na a_m ma postać

$$\dot{a}_m(t) = -\frac{i}{\hbar}\sum_n a_n(t)\; \langle m|\, \hat{H}'\, |n\rangle\, e^{i\omega_{mn} t} \tag{21.7}$$

gdzie $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$.

Równanie (21.7) jest równaniem dokładnym. Zastosujemy teraz trick użyty już w trakcie dyskusji stacjonarnego rachunku zaburzeń, mianowicie założymy, że hamiltonian $\hat{H}'$ zawiera mały parametr λ:

$$\hat{H}' \to \lambda\hat{H}' \tag{21.8}$$

a współczynniki $a(t)$ mają postać szeregu

$$a_m(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \lambda^k a_m^{(k)}(t). \tag{21.9}$$

Wówczas równanie (21.7) przyjmuje postać:

$$\left(\dot{a}_m^{(0)}(t) + \lambda \dot{a}_m^{(1)}(t) + \lambda^2 \dot{a}_m^{(2)}(t) + \ldots\right) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \left(a_n^{(0)}(t) + \lambda a_n^{(1)}(t) + \ldots\right) \langle m| \lambda \hat{H}' |n\rangle \, e^{i\omega_{mn}t},$$

co można przepisać jako zespół równań rekurencyjnych:

$$\begin{aligned} \dot{a}_m^{(0)}(t) &= 0, \\ \dot{a}_m^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^{(0)}(t) \langle m| \hat{H}'(t) |n\rangle \, e^{i\omega_{mn}t}, \\ \dot{a}_m^{(2)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n a_n^{(1)}(t) \langle m| \hat{H}'(t) |n\rangle \, e^{i\omega_{mn}t}, \\ & \ldots \end{aligned} \tag{21.10}$$

Załóżmy, że w chwili początkowej, np. w $t_0 = -\infty$, układ znajdował się w stanie $|k\rangle$:

$$a_m^{(0)} = \delta_{mk} \quad \text{lub} \quad a_m^{(0)} = \delta(m-k). \tag{21.11}$$

Takie $a_m^{(0)}$ jest oczywiście rozwiązaniem pierwszego z równań (21.10). Równanie na pierwszą poprawkę przyjmuje postać

$$a_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{t} dt' \, \langle m| \hat{H}'(t') |k\rangle \; e^{i\omega_{mk}t'} \tag{21.12}$$

Konkretna postać $a_m^{(1)}(t)$ zależy od kształtu H' jak funkcji t.

21.1 Prawdopodobieństwo przejścia

Jeżeli H' byłoby stałe to wówczas otrzymujemy

$$a_m^{(1)}(t) = -\frac{i}{\hbar} \langle m| \hat{H}' |k\rangle \int_{-\infty}^{t} dt' \, e^{i\omega_{mk}t'}. \tag{21.13}$$

W granicy $t \to \infty$ dostajemy

$$a_m^{(1)}(t) = -\frac{2\pi i}{\hbar} \langle m| \hat{H}' |k\rangle \; \delta\left(\frac{1}{\hbar}(E_m - E_k)\right). \tag{21.14}$$

Widzimy zatem, że dozwolone końcowe stany $|m\rangle$ to stany o tej samej energii, co stan początkowy $|k\rangle$. Jest to wynik intuicyjnie zrozumiały, jednakże w wzorze (21.14) czai się matematyczna pułapka. Tak na prawdę wielkością mierzalną jest nie tyle funkcja falowa (21.4) ale kwadrat modułu. Całkując po przestrzeni $\psi^*\psi$ dostajemy

$$\int d^3\vec{r}\,\psi^*\psi = \sum_{n,m} a_m^* a_n e^{i\omega_{mn}t} \int d^3\vec{r}\, u_m^*\, u_n\; = \sum_m |a_m(t)|^2 = 1. \tag{21.15}$$

Z powyższej formuły widać, że $|a_m(t)|^2$ ma sens prawdopodobieństwa, że w chwili t układ jest w stanie $|m\rangle$. Ponieważ badamy ewolucję układu kwantowego, który na początku by w stanie $|k\rangle$, $|a_m(t)|^2$nazywamy *prawdopodobieństwem przejścia* do stanu $|m\rangle$.

Jednakże ze wzoru (21.14) wynika, że takie prawdopodobieństwo jest proporcjonalne do funkcji δ Diraka w kwadracie, czyli do wyrażenia matematycznie źle określonego. Aby nadać mu sens posłużmy się następującym trickiem:

$$\delta^2(\omega) = \frac{1}{2\pi}\lim_{T\to\infty}\int\limits_{-T/2}^{T/2} dt\, e^{i\omega t}\,\delta(\omega) = \frac{1}{2\pi}\lim_{T\to\infty}\int\limits_{-T/2}^{T/2} dt\;\delta(\omega) = \frac{\delta(\omega)}{2\pi}\lim_{T\to\infty} T\,. \tag{21.16}$$

Widzimy zatem, że wielkością dobrze określoną jest nie tyle prwadopodobieństwo przejścia, co *prwadopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu*:

$$\begin{aligned}\Gamma_{k\to m} &= \lim_{T\to\infty}\frac{|a_m(t)|^2}{T} = \frac{2\pi}{\hbar^2}\left|\langle m|\,\hat{H}'\,|k\rangle\right|^2\,\delta\left(\frac{1}{\hbar}(E_m-E_k)\right) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar}\left|\langle m|\,\hat{H}'\,|k\rangle\right|^2\,\delta\left(E_m-E_k\right). \end{aligned} \tag{21.17}$$

Całkowite prawdopodobieństwo przejścia (do dowolnego stanu końcowego) definiujemy jako całkę

$$\Gamma = \lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int dE_m\rho(E_m)\,|a_m(t)|^2 = \int dE_m\rho(E_m)\Gamma_{k\to m} \tag{21.18}$$

gdzie funkcja $\rho(E_m)$ jest gęstścią stanów.

21.2 Zasada nieoznaczoności energia-czas

Wzór (21.17) warto wyprowadzić najpierw dla skończonych czasów.Wyliczmy całkę (21.13) dla skończonego t_0, które możemy interpretować jako czas włączenia stałego zaburzenia

$$H'(t) = \begin{cases} 0 & \text{dla} \quad t < t_0 \\ H' & \text{dla} \quad t \geqslant t_0 \end{cases} \tag{21.19}$$

$$\begin{aligned}\int\limits_{t_0}^{t} dt'\, e^{i\omega_{mk}t'} &= \frac{i}{\omega_{mk}}\left(e^{i\omega_{mk}t_0} - e^{i\omega_{mk}t}\right) \\ &= i\frac{e^{i\omega_{mk}t_0}}{\omega_{mk}}\left(1 - e^{i\omega_{mk}\Delta t}\right) = \end{aligned} \tag{21.20}$$

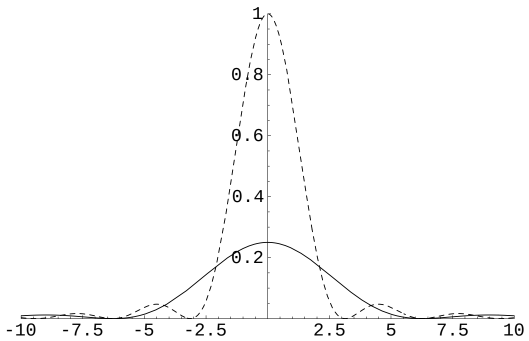
gdzie $\Delta t = t - t_0$. Podnosząc do kwadratu

$$a_m^{(1)}(t) = \frac{e^{i\omega_{mk}t_0}}{\hbar} \langle m| \hat{H}' |k\rangle \left(1 - e^{i\omega_{mk}\Delta t}\right)$$

dostajemy

$$\begin{aligned} \left|a_m^{(1)}(t)\right|^2 &= \frac{\left|\langle m| \hat{H}' |k\rangle\right|^2}{\hbar^2\omega_{mk}^2} \left(1 - e^{-i\omega_{mk}\Delta t}\right)\left(1 - e^{i\omega_{mk}\Delta t}\right) \\ &= \frac{\left|\langle m| \hat{H}' |k\rangle\right|^2}{\hbar^2\omega_{mk}^2} 2(1 - \cos\omega_{mk}\Delta t) \\ &= \frac{\left|\langle m| \hat{H}' |k\rangle\right|^2}{\hbar^2} 4\frac{\sin^2 \frac{\omega_{mk}\Delta t}{2}}{\omega_{mk}^2}. \end{aligned} \tag{21.21}$$

Zauważmy, że w module uprościł się czynnik $e^{i\omega_{mk}t_0}$, ponadto wzór na $\left|a_m^{(1)}(t)\right|^2$ zależy jedynie od różnicy czasów Δt. Warto wykreślić sobie funkcję (21.21):



Rysunek 1: Zależność $\left|a_m^{(1)}(t)\right|^2$ od ω_{mk} dla $\Delta t = 1$ (linia ciągła) i $\Delta t = 2$ (przerywana).

Widzimy, że dla skończonych Δt energia stanu końcowego nie musi być równa energii stanu początkowego. Następuje tu pewne rozmycie energii, które jest proporcjonalne to $1/\Delta t$. Rzeczywiście, jeśli zdefiniować szerokość rozkładów przedstawionych na rysunku 1 jako np. połowę odległości między dwoma pierwszymi (symetrycznymi) zerami funkcji (21.21)

$$\frac{\omega_{mk}\Delta t}{2} = \pi \tag{21.22}$$

dostajemy

$$\omega_{mk} \sim \frac{2\pi}{\Delta t} \tag{21.23}$$

stąd (przyjmując $\Delta E = E_m - E_k$)

$$\Delta t\, \Delta E \sim \hbar. \tag{21.24}$$

Warto zaznaczyć, że współczynnik proporcjonalności zależy od definicji szerokości (21.22). Wzór (21.24) jest analogiczny do znanej nam zasady nieoznaczoności dla operatorów sprzężonych. Jednakże zasada nieoznaczoności *energia-czas* ma zupełnie inny charakter. Tutaj zaburzenie H' jest odzwierciedleniem wykonanego na układzie pomiaru, który trwa skończony czas Δt. W wyniku tego zaburzenia (pomiaru) układ może przejść z pewnym prawdobodobieństwem do stanu o innej energii, jednakże im dłużej trwa ten pomiar, tym mniejszy jest zakres prawdopodobnych energii końcowych. Wreszcie dla $\Delta t \to \infty$ możemy skorzystać ze wzoru

$$\lim_{\Delta t \to \infty} \frac{1}{\Delta t} \frac{\sin^2 \frac{\omega_{mk}\Delta t}{2}}{\frac{\omega_{mk}^2}{4}} = 2\pi\delta(\omega_{mk}) \tag{21.25}$$

aby otrzymać wzór (21.17), czyli znikanie rozmycia energii.

21.3 Zaburzenie harmoniczne

Załóżmy, że hamiltonian H' ma postać

$$H'(t) = 2V\cos\omega t. \tag{21.26}$$

Wówczas bardzo łatwo wykonać całkę po t' we wzorze (21.13) przyjmując dla wygody $t_0 = 0$:

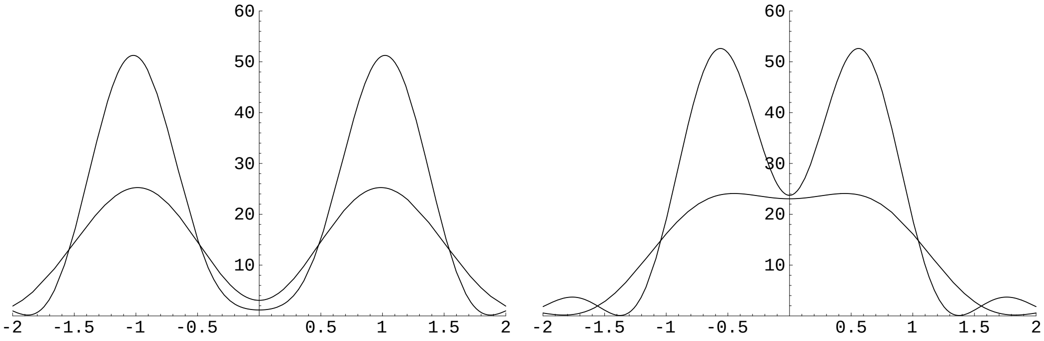
$$\begin{aligned} a_m^{(1)}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \langle m| V |k\rangle \int\limits_0^t dt' \left(e^{i(\omega_{mk}+\omega)t'} + e^{i(\omega_{mk}-\omega)t'} \right) \qquad (21.27) \\ &= \frac{1}{\hbar} \langle m| V |k\rangle \left(\frac{1- \ e^{i(\omega_{mk}+\omega)t}}{\omega_{mk}+\omega} + \frac{1- \ e^{i(\omega_{mk}-\omega)t}}{\omega_{mk}-\omega} \right) \\ &= -2i\frac{1}{\hbar} \langle m| V |k\rangle \left(e^{i(\omega_{mk}+\omega)t/2} \frac{\sin\frac{(\omega_{mk}+\omega)t}{2}}{\omega_{mk}+\omega} + e^{i(\omega_{mk}-\omega)t/2} \frac{\sin\frac{(\omega_{mk}-\omega)t}{2}}{\omega_{mk}-\omega} \right). \end{aligned}$$

Policzmy teraz kwadrat amplitudy $a_m^{(1)}(t)$:

$$\begin{aligned} \left|a_m^{(1)}(t)\right|^2 &= \frac{4}{\hbar^2} \left|\langle m| V |k\rangle\right|^2 \qquad (21.28) \\ & \left(\frac{\sin^2 \frac{(\omega_{mk}+\omega)t}{2}}{(\omega_{mk}+\omega)^2} + \frac{\sin^2 \frac{(\omega_{mk}-\omega)t}{2}}{(\omega_{mk}-\omega)^2} + 2\cos\omega \frac{\sin\frac{(\omega_{mk}+\omega)t}{2} \sin\frac{(\omega_{mk}-\omega)t}{2}}{\omega_{mk}^2-\omega^2} \right). \end{aligned}$$

Funkcja ta jako funkcja ω_{mk} jest schematycznie przedstawiona na rysunku dla 2 różnych czasów i dla 2 różnych wyborów ω. Widzimy, że w granicy dużych t dla $\omega > 0$ człon inteferencyjny można zaniedbać i prawdopodobieństwo przejścia staje się na mocy wzoru (21.25) sumą 2 funkcji δ :

$$\begin{aligned} \Gamma_{k\to m} &= \lim_{t\to\infty} \frac{\left|a_m^{(1)}(t)\right|^2}{t} \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle m| V |k\rangle\right|^2 \left(\delta(E_m - E_k + \hbar\omega) + \delta(E_m - E_k - \hbar\omega)\right). \qquad (21.29) \end{aligned}$$



Rysunek 2: Wykres $\mid a_m^{(1)}(t) \mid^2$ jako funkcji ω_{mn} dla dwu różnych czasów. Po lewej stronie duże ω, po prawej mniejsze.

Warto w tym miejscu zaznaczyć, że dokonując formalnego przejścia z $\omega \to 0$ we wzorze (21.29) nie otrzymamy równania (21.17). Faktycznie, z wyrażenia w nawiasie otrzymujemy $2\delta(E_m - E_k)$, ale V, ze względu na definicję (21.26), jest równe $H'/2$ z równania (21.17); ostatecznie otrzymujemy tylko 1/2 wyrażenia (21.17). Wiąże się to z tym, że w granicy $\omega \to 0$ nie możemy zaniedbać członu interferencyjnego w równaniu (21.28).

Z równania (21.29) wynika, że po dostatecznie długim czasie możliwe są tylko przejścia do stanów o energii

$$E_m = E_k \pm \hbar\omega. \tag{21.30}$$

Ponieważ zaburzenie, które rozpatrywaliśmy

$$2\cos\omega t = e^{i\omega t} + e^{-i\omega t} \tag{21.31}$$

jest sumą dwóch zaburzeń o częstościach $\pm\omega$, dla zaburzenia eksponencjalnego

$$H'(t) = Ve^{\pm i\omega t} \tag{21.32}$$

otrzymujemy tzw. *złotą regułę Fermiego*:

$$\Gamma_{k\to m} = \frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle m| V |k\rangle\right|^2 \delta(E_m - E_k \pm \hbar\omega) \tag{21.33}$$

21.4 Związek z obrazem oddziaływania

Przypomnijmy sobie, jak zdefiniowany jest obraz oddziaływania

$$\begin{aligned} |\alpha_I(t)\rangle &= e^{i\hat{H}_{S0}t/\hbar} |\alpha_S(t)\rangle\,, \\ \hat{O}_I(t) &= e^{i\hat{H}_{S0}t/\hbar}\hat{O}_S e^{-i\hat{H}_{S0}t/\hbar}, \end{aligned} \tag{21.34}$$

gdzie stany $|\alpha_I(t)\rangle$ spełniają równanie

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\alpha_I(t)\rangle = \hat{H}'_I |\alpha_I(t)\rangle\,. \tag{21.35}$$

Załóżmy, że znamy pełne spektrum hamiltonianu $\hat{H}$ (nie koniecznie dyskretne), wówczs równanie Schrödingera zależne od czasu daje się zdiagonlizować

$$i\hbar\frac{d}{dt}\left|n_S(t)\right\rangle = \hat{H}\left|n_S(t)\right\rangle = E_n\left|n_S(t)\right\rangle, \tag{21.36}$$

skąd dostajemy

$$\left|n_S(t)\right\rangle = e^{-iE_nt/\hbar}\left|n_S(0)\right\rangle, \tag{21.37}$$

natomiast element macierzowy

$$\left\langle n_S(t)\right|\hat{O}_S\left|m_S(t)\right\rangle = \left\langle n_S(0)\right|\hat{O}_S\left|m_S(0)\right\rangle \exp(i\frac{E_n-E_m}{\hbar}t) \tag{21.38}$$

Warto zauważyć, że formułując zależny od czasu rachunek zaburzeń faktycznie przeszliśmy do obrazu oddziaływania. Przypomnijmy, że mieliśmy tam do czynienia z rozwinęciem na stany własne hamiltonianu H_0, które oznaczmy jako $\left|n_S(t)\right\rangle$:

$$\left|\psi_S(t)\right\rangle = \sum_{n=1}\left|n_S(0)\right\rangle a_n(t)e^{-iE_nt/\hbar}. \tag{21.39}$$

Łatwo się przekonać, że

$$\left\langle n_S(0)|\psi_S(t)\right\rangle = a_n(t)e^{-iE_nt/\hbar} \tag{21.40}$$

oraz

$$\begin{aligned}\left\langle n_S(0)|\psi_I(t)\right\rangle &= \left\langle n_S(0)\right|e^{i\hat{H}_{S0}t/\hbar}\left|\psi_S(t)\right\rangle = \sum_m\left\langle n_S(0)\right|e^{i\hat{H}_{S0}t/\hbar}\left|m_S(0)\right\rangle\left\langle m_S(0)|\psi_S(t)\right\rangle \\ &= e^{iE_nt/\hbar}a_n(t)e^{-iE_nt/\hbar} = a_n(t).\end{aligned} \tag{21.41}$$

Z kolei element macierzowy występujący we wzorze (21.41) możnza przepisać rozważając

$$\begin{aligned}\left\langle m_S(0)\right|\hat{H}_I\left|n_S(0)\right\rangle &= \sum_{k,l}\left\langle m_S(0)\right|e^{i\hat{H}_{S0}t/\hbar}\left|k_S(0)\right\rangle\left\langle k_S(0)\right|\hat{H}'_S\left|l_S(0)\right\rangle\left\langle l_S(0)\right|e^{-i\hat{H}_{S0}t/\hbar}\left|n_S(0)\right\rangle \\ &= \left\langle m_S(0)\right|\hat{H}'_S\left|n_S(0)\right\rangle e^{i\omega_{mn}t}.\end{aligned} \tag{21.42}$$

Zatem równanie (21.12)

$$i\hbar\dot{a}_m = \sum_n a_n\left\langle m|\hat{H}'|n\right\rangle e^{i\omega_{mn}t}$$

jest równoważne równaniu

$$\begin{aligned}i\hbar\frac{d}{dt}\left\langle m_S(0)|\psi_I(t)\right\rangle &= \sum_n\left\langle m_S(0)\right|\hat{H}_I\left|n_S(0)\right\rangle\left\langle n_S(0)|\psi_I(t)\right\rangle \\ &= \left\langle m_S(0)\right|\hat{H}\left|\psi_I(t)\right\rangle,\end{aligned} \tag{21.43}$$

co jest równoważne (21.35), gdyż stany $\left|m_S(0)\right\rangle$ nie zależą od czasu i można je pominąć.

Równanie (21.35) można rozwiązać wprowadzając pojęcie *operatora ewolucji* w obrazie oddziaływania:

$$\begin{aligned} |\alpha_I(t)\rangle &= \hat{U}_I(t,t_0)\,|\alpha_I(t_0)\rangle \\ i\hbar\frac{d}{dt}\hat{U}_I(t,t_0) &= \hat{H}_I'(t)U_I(t,t_0), \end{aligned} \tag{21.44}$$

z warunkiem $\hat{U}_I(t_0,t_0)=1$. Gdyby w równaniu (21.44) hamiltonian $\hat{H}_I'(t)$ nie zależał od czasu, rozwiązanie byłoby prostą eksponentą

$$\hat{U}_I(t,t_0) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_I'(t-t_0)\right),$$

jednakże dla $\hat{H}_I'(t)$ zależnego od czasu takie rozwiązanie nie jest prawdziwe. Przepiszmy równanie (21.44) w postaci całkowej (całkując stonanmi po dt w graniczch t_0 i t):

$$\hat{U}_I(t,t_0) = 1 - \frac{i}{\hbar}\int\limits_{t_0}^{t} dt'\,\hat{H}_I'(t')U_I(t',t_0). \tag{21.45}$$

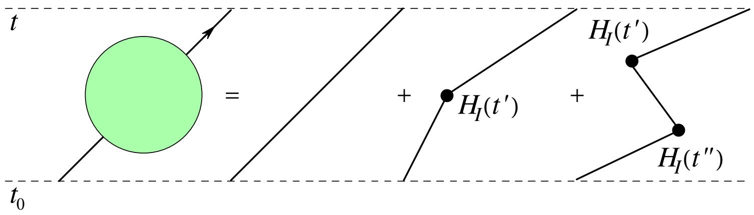
Równanie to łatwo rozwiązać *iteracyjnie* przyjmując

$$\begin{aligned} \hat{H}_I'(t') &\to \lambda\,\hat{H}_I'(t') \\ \hat{U}_I &= 1+\lambda\hat{U}_I^{(1)}+\lambda^2\hat{U}_I^{(2)}+\ldots \end{aligned} \tag{21.46}$$

Grupując współczynniki przy jednakowych potęgach λ i następnie kładąc $\lambda = 1$ otrzymujemy

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(t,t_0) &= 1 - \frac{i}{\hbar}\int\limits_{t_0}^{t} dt'\,\hat{H}_I'(t') + \left(\text{-}\frac{i}{\hbar}\right)^2\int\limits_{t_0}^{t} dt'\int\limits_{t_0}^{t'} dt''\,\hat{H}_I'(t')\hat{H}_I'(t'') \\ &+ \left(\text{-}\frac{i}{\hbar}\right)^3\int\limits_{t_0}^{t} dt'\int\limits_{t_0}^{t'} dt''\int\limits_{t_0}^{t''} dt'''\hat{H}_I'(t')\hat{H}_I'(t'')\hat{H}_I'(t''') + \ldots \end{aligned} \tag{21.47}$$

Interpretacja równania (21.47) jest prosta: podczas ewolucji w czasie od chwili t_0 do t układ oddziaływaje z otoczeniem poprzez hamiltonian H_I'. W pierwszym kroku nie ma w ogóle oddziaływania, w drugim oddziaływuje tylko raz, w trzeci dwa razy, i.t.d.



Rysunek 3: Szereg perturbacyjny dla operatora ewolucji $\hat{U}_I(t, t_0)$.